Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber komplexe Kobaltiselenate und über ein Verfahren zur Darstellung von Selensäure.

Auszug aus einer Schrift

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der Hohen Philosophischen Fakultät

der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht von

Johannes Moldenhauer

Assistent am Chemischen Institut der Universität Breslau.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Promotion: 6. Juli 1921.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schles. Buchdruckerei- und Verlagsgesellschaft m.b.H. (Karl Vater & Co.)

Breslau 10, Matthiasstraße 12.

Lebenslauf.

Ich, Johannes Moldenhauer, bin am 18. Oktober 1897 als Sohn des Gutsverwalters Robert Moldenhauer in Wangern, Kr. Breslau geboren. Ich besuchte die Oberrealschule in Freiburg, Schles., dann die Oberrealschule in Hirschberg, Schles. und bestand hier im Juli 1915, vom Feld dazu beurlaubt, die Kriegsreifeprüfung. Von August 1914 bis zu meiner Verwundung im November 1916 nahm ich am Kriege teil. Nach meiner Entlassung aus dem Heeresdienst studierte ich vom Sommersemester 1917 ab an der Universität Breslau erst Germanistik und Geschichte, dann vom Wintersemester 1917/18 ab Chemie. Im November 1919 bestand ich das unorganische, im Mai 1920 das organische Verbandsexamen. Seit dem 1. März 1921 bin ich am Chemischen Institut der Universität Assistent.

Referent: Prof. Dr. Julius Meyer.

Rigorosum: bestanden am 4. Mai 1921.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

Für das Gebiet der Chromikomplexsalze hat L. Speich in seiner Dissertation (Breslau 1920) gezeigt, daß sich in den Sulfaten dieser Stoffe der Schwefelsäurerest meist sehr glatt durch den sehr ähnlich zusammengesetzten und ähnlich wirkenden Selensäurerest ersetzen läßt. Es lag nun nahe, auch komplexe Kobaltiselensäureverbindungen darzustellen und mit den entsprechenden Sulfaten zu vergleichen.

Da für die Untersuchung größere Mengen der teueren und schwer zu beschaffenden Selensäure erforderlich waren, wurde zu ihrer Gewinnung ein neues Verfahren ausgearbeitet, das auf der sehr glatt verlaufenden Oxydation von Se oder SeO_2 mit wässriger Chlorsäure beruht. Hierbei entsteht leicht und in guter Ausbeute eine für präparative Zwecke genügend reine, ungefähr 85%ige Selensäure. Das Verfahren ist wesentlich einfacher, billiger und kürzer als alle bisher gebrauchten.

Mit Hilfe dieser Selensäure wurden von den einfachen Reihen der komplexen Kobaltisalze die Selenate dargestellt und in ihren charakteristischen Eigenschaften mit den entsprechenden Sulfaten verglichen. Für den Bereich der einfachen Kobaltikomplexsalze ergab sich, daß die den bekannten Sulfaten entsprechenden neuen Selenate ebenso wie die Sulfate gut zugänglich und diesen sehr ähnlich sind. Es wurden folgende Selenate bekannter Kobaltikomplexsalzreihen aufgefunden und beschrieben:

I. Gruppe Co A_6 X_3

1) $[Co(NH_3)_6]_2(SeO_4)_3 \cdot 5H_2O$ Hexamminkobaltiselenat, das bereits Klobb auf andere Weise erhielt.

2) $[Co(NH_3)_5(H_2O)]_2(SeO_4)_3 \cdot 3H_2O$ Aquopentamminkobaltiselenat.

3) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]_2(SeO_4)_3 \cdot (3H_2O)$ Diaquotetramminkobaltiselenat.

II. Gruppe Co A_5 X_3

4) $[ClCo(NH_3)_5]$ SeO_4 Chloropentamminkobaltiselenat.

5) $[ClCo(NH_3)_4(H_2O)]$ $Cl^{1}/_{2}SeO_4$ Chloroaquotetramminkobaltichloridselenat.

6) $[(NO_2)Co(NH_3)_5]$ SeO_4 Nitritopentamminkobaltiselenat.

7) $[(SO_4)Co(NH_3)_5]_2$ $SeO_4 \cdot 2\ H_2O$ Sulfatopentamminkobaltiselenat.

III. Gruppe Co A_4 X_3

8) $[Cl_2\ Co\ (NH_3)_4]$ SeO_4H saures Dichlorotetramminkobaltiselenat.

9) $[Cl_2Co(C_5H_5N)_4]$ SeO_4H saures Dichlorotetrapyridinkobaltiselenat.

10) $[(NO_2)_2Co\ (NH_3)_4]_2$ SeO_4
1,2-Dinitritotetramminkobaltiselenat.

11) $[(NO_2)_2\ Co\ (NH_3)_4]_2SeO_4$
1,6-Dinitritotetramminkobaltiselenat, das dem vorhergehenden Salz geometrisch isomer ist.

12) $[(CO_3)\ Co\ (NH_3)_4]_2$ $SeO_4 \cdot (2^1/_2 H_2O)$ Carbonatotetramminkobaltiselenat.

Außer der Darstellung dieser neuen Selenate bereits bekannter Kobaltikomplexsalzreihen gelang es auch, einen neuen Kobaltikomplex zu finden, in dem der Selensäurerest am Co-Atom nichtionogen gebunden steht. Von dieser Selenatopentamminkobaltireihe $[(SeO_4)\ Co\ (NH_3)_5]X$, die der Sulfatopentamminkobaltireihe entspricht, wurden zur näheren Charakteristik folgende Salze dargestellt:

1) saures Selenat $[(SeO_4)\ Co\ (NH_3)_5]$ $SeO_4H \cdot 2H_2O$; 2) neutrales Selenat $[(SeO_4)\ Co\ (NH_3)_5]_2$ $SeO_4 \cdot 1\ H_2O$; 3) Bromid $[(SeO_4)\ Co\ (NH_3)_5]$ Br.; 4) Nitrat $[(SeO_4)\ Co\ (NH_3)_5]NO_3$; 5) Sulfat $[(SeO_4)\ Co\ (NH_3)_5]_2$ $SO_4 \cdot 1H_2O$; 6) Chloroplatinat $[(SeO_4)\ Co\ (NH_3)_5]_2Pt\ Cl_6 \cdot 2\ H_2O$.

Diese Salze beweisen die große Aehnlichkeit der Selenatopentamminkobaltireihe mit der Sulfatopentamminkobaltireihe.

Von den wässrigen Lösungen dieser dargestellten neuen Verbindungen wurde die molekulare elektrische Leitfähigkeit gemessen, wodurch die Zugehörigkeit der einzelnen Salze zu den betreffenden Gruppen bestätigt und somit ihre Konstitution sichergestellt wurde.